

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055244 A1(51) 国際特許分類⁷: C25B 11/08, B01J 23/66

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016102

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-364531
2002 年 12 月 17 日 (17.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS
CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8440 東京都千代田
区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

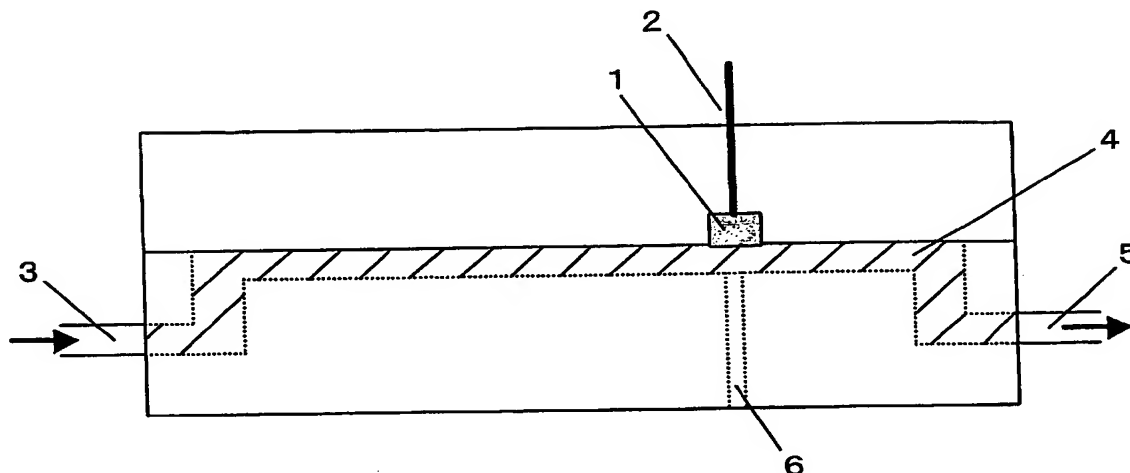
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 岳昭
(SASAKI, Takeaki) [JP/JP]; 〒882-0863 宮崎県延岡市
緑ヶ丘2丁目4番地 浜山アパート4-403号 Miyazaki (JP).蜂谷 敏徳 (HACHIYA, Toshinori) [JP/JP]; 〒882-0863 宮
崎県延岡市緑ヶ丘2丁目4番地 浜山アパート3-201号
Miyazaki (JP). 森本 勲 (MORIMOTO, Isao) [JP/JP]; 〒
416-0939 静岡県富士市川成島100 旭化成西アパート
954号 Shizuoka (JP).(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大
手町ビル331 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION AND GAS DIFFUSION ELECTRODE

(54) 発明の名称: 酸素還元用電極触媒及びガス拡散電極



(57) Abstract: An electrode catalyst comprising a conductive carrier and a mixture which is loaded on the conductive carrier and contains particles of a noble metal and particles of at least one or more rare earth oxides is disclosed. The rare earth oxide particles are solid solutions wherein an alkaline earth metal is dissolved.

(57) 要約: 導電性担体と、該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と、少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物と、を含んでなる電極触媒であって、該希土類酸化物の微粒子がアルカリ土類金属を固溶させている上記電極触媒。



TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 補正書・説明書

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸素還元用電極触媒及びガス拡散電極

5 技術分野

本発明は、電極触媒、特に、ガス拡散電極に好適な電極触媒、及びその電極触媒の製造方法に関するものである。中でも、本発明は、食塩電解用の酸素陰極、金属-空気電池などに適用される、酸素還元ガス拡散電極に好適な電極触媒に関するものである。

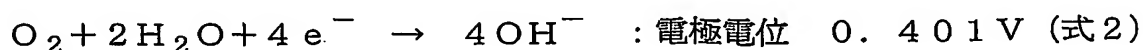
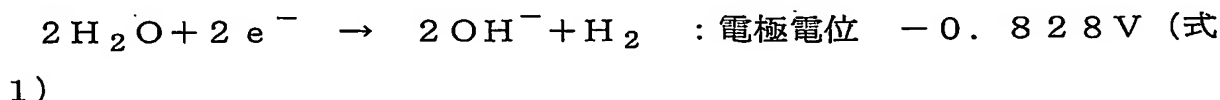
10 背景技術

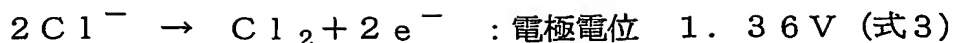
ガス拡散電極は、水素、酸素、空気などの気体を多孔性の電極に供給して電極上で反応させるものである。ガス拡散電極は、気体の有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換して該エネルギーを取り出す燃料電池、金属-空気電池などに用いられている。

- 15 食塩電解の分野では、陰極の反応を現行の水素発生反応から酸素還元反応に転換することにより電解電圧を大幅に低減することができるので、省エネルギー化が実現可能な陰極として、ガス拡散電極の実用化のための開発が進められている。

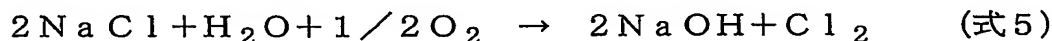
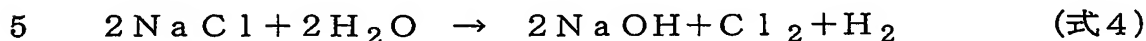
- ガス拡散電極は、用途に応じて、各種のものが知られている。水溶液を電解液として用いるものとして知られているガス拡散電極は、ガス拡散層と反応層との
20 積層構造体であり、内部には電氣的接続をとるための集電体が埋め込まれている。酸素の供給はガス拡散層側から行われ、反応層は電解液と接している。酸素は、ガス拡散層内部を透過拡散した後、反応層に固定化された酸素還元触媒上で還元反応を受ける。

- 以下に、現行の水素陰極方式及びガス拡散電極を用いた酸素陰極方式による食
25 塩電解方法について述べる。水素陰極での水素発生反応、ガス拡散電極での酸素還元反応、及び陽極での塩素発生反応は、それぞれ式1、2及び3で表される。





更に Na^+ がイオン交換膜中を透過して、陽極室から陰極室に移動する。これらをまとめた水素陰極方式の全反応、及び酸素陰極方式の全反応は式4及び5で表される。



理論電解電圧は陰極反応と陽極反応との電圧差に相当し、水素陰極方式では2.19Vを要するのに対し、酸素陰極方式では0.96Vで済むため、1.23Vの電解電圧を削減できる。しかし、酸素を原料として供給する必要があること、
10 水素が製品として得られないこと、現状では酸素還元反応の過電圧は水素発生反応の過電圧よりも大きいことなどから、前記の1.23Vの電圧削減分のメリットをすべて享受することはできていない。

従来、酸素を還元する活性（以下、酸素還元活性という）が高い触媒としては、例えば特開2000-212788号公報；特開平2-257577号公報；特
15 開平7-289903号公報やF.C. Anson, et. al., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6027に開示されている如く、白金、銀、有機金属錯体、ペロブスカイト型酸化物などが知られている。これらは主に、カーボン粒子を担体とし、その上に高分散状態で担持されている。しかし、それらの触媒活性は十分なものではなく、陰極として用いた場合、過電圧が高くなってしまう。その結果として、酸素コスト
20 まで含めた経済性を考慮すると、現行の水素陰極方式よりも優位に立てるものではない。そこで、より高い酸素還元活性をもつ触媒が当業界で求められている。

酸素還元用電極触媒や燃料電池等の電極として、希土類酸化物を各種金属及び酸化物と組み合わせて用いる試みがなされている。特開2003-100308号公報では、白金又は白金-モリブデン合金と酸化セリウムとをカーボンに担持
25 させてなる、固体高分子型燃料電池の用途の酸素還元用触媒が提案されている。また、特開2002-333428号公報では、各種金属の単体又は合金と、希土類の単体又は酸化物との混合物を電極に成型してなる、酸素ポンプセル等の電極及び電気化学セルが開示されている。

更に、固体電解質型燃料電池の用途では、ニッケル、白金、ルテニウムの金属

粉末と酸化セリウム粉末の高分散混合物（特開平 1 1－2 9 7 3 3 3 号公報）や、ペロブスカイト酸化物粉末と酸化セリウム粉末の高分散混合物（特開平 1 1－2 1 4 0 1 4 号公報）を電極に成型した例が開示されている。特開平 1 1－2 9 7 3 3 3 号公報及び特開平 1 1－2 1 4 0 1 4 号公報では、サマリウムなどを酸化セリウムの結晶中に固溶させて、電極の耐久性や酸化物イオン伝導性を高めている。

しかしながら、前記の酸素還元用触媒及び電極を食塩電解や金属－空気電池のガス拡散電極に適用して優れた性能を得ることは難しい。食塩電解の用途で用いられるガス拡散電極及び酸素還元用電極触媒は、30重量%以上の濃度の苛性ソーダ水溶液中で使用され、従来の水素陰極とは異なり、酸化性の雰囲気中で用いられることから、優れた耐アルカリ性と耐酸化性が要求される。

例えば、特開 2 0 0 3－1 0 0 3 0 8 号公報で最も高い酸素還元活性を示す白金－モリブデン合金と酸化セリウムの複合触媒は、食塩電解が行われる濃アルカリ雰囲気において経時的にモリブデンが溶出し、活性が低下することが予想される。また、特開平 1 1－2 1 4 0 1 4 号公報で用いるペロブスカイト型酸化物はアルカリ雰囲気で高い酸素還元触媒活性が報告されているが、経時的な分解も認められ、耐久性が開発のための大きな課題となっているのが現状である。

各種金属の単体又は合金と、希土類の単体又は酸化物とを複合化させた特開 2 0 0 2－3 3 3 4 2 8 号公報及び特開平 1 1－2 9 7 3 3 3 号公報の電極では、機械混合及び噴霧熱分解で調製した粉末の実質的な粒子径が数 μm である。ガス拡散電極では、酸素ガス、酸素還元触媒及び電解液からなる三相界面の面積を十分大きく形成させることが必須であるため、1 μm 以下の炭素微粒子の上に、更に細かな電極触媒微粒子が担持されており、電極の構成及び構造並びに有効表面積が上記引例のものとは大きく異なる。

25 発明の開示

本発明は、貴金属微粒子と希土類酸化物微粒子との複合触媒において、希土類酸化物微粒子にアルカリ土類金属を固溶させることにより、酸素還元活性が高い電極触媒を提供することを目的とする。本発明は更に、前記触媒を使用した低過電圧のガス拡散電極を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子を含む混合物が導電性担体に担持されている電極触媒が、特にその希土類酸化物の微粒子にアルカリ土類金属を固溶させると、向上した酸素還元活性を発揮することを見出し、本発明をなすに

5 至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 導電性担体と、該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物と、を含んでなる電極触媒であって、該希土類酸化物の微粒子がアルカリ土類金属を固溶させている上記電

10 極触媒。

(2) 前記導電性担体が炭素微粒子である上記(1)記載の電極触媒。

(3) 前記貴金属が銀、白金又はパラジウムである上記(1)又は(2)記載の電極触媒。

(4) 前記貴金属が銀である上記(1)又は(2)記載の電極触媒。

15 (5) 前記貴金属と前記希土類酸化物のモル比が1 : 0.01 ~ 1 : 4.0である上記(1) ~ (4)のいずれかに記載の電極触媒。

(6) 前記希土類酸化物が酸化セリウムである上記(1) ~ (5)のいずれかに記載の電極触媒。

(7) 前記アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム及びストロンチウム
20 からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(1) ~ (6)のいずれかに記載の電極触媒。

(8) 前記酸化セリウムと前記アルカリ土類金属のモル比が1 : 0.005 ~ 1 : 0.3である上記(6)記載の電極触媒。

(9) (1) ~ (8)のいずれかに記載の、食塩電解用ガス拡散電極に用いる
25 ための電極触媒。

(10) (1) ~ (9)のいずれかに記載の電極触媒を使用することを特徴とする食塩電解用ガス拡散電極。

(11) 導電性担体と、該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物と、を含んでなる電極触

媒。

(12) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の電極触媒を含む反応層、導電性担体を含むガス拡散層、及び集電体を積層することを含んでなる食塩電解用ガス拡散電極の製造方法。

- 5 (13) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の電極触媒の食塩電解用ガス拡散電極への使用。

(14) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の電極触媒を食塩電解用ガス拡散電極の反応層の触媒成分として使用することを特徴とする、該電極触媒の使用

- 10 (15) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の電極触媒を用いたガス拡散電極型食塩電解方法。

図面の簡単な説明

図1はチャンネルフロー電極法評価装置の説明図である。

- 15 図2は実施例及び比較例の電極触媒のチャンネルフロー電極法評価の結果の説明図である。

図3は実施例及び比較例のガス拡散電極の電気化学特性評価結果の説明図である。

図4はガス拡散電極の説明図である。

発明を実施するための形態

- 20 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電極触媒は、導電性担体が貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物を担持する電極触媒であって、好ましくは該希土類酸化物の微粒子がアルカリ土類金属を固溶していることを特徴とする。本発明は、希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることにより、より高い

25 酸素還元活性を発揮する。すなわち、本発明の電極触媒においては、貴金属の微粒子とアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子との界面が反応活性点となり、希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることにより、酸素イオン伝導性、電気伝導性が向上し、これにより活性が更に増大する。

本発明において、主触媒である貴金属の微粒子は、担体に固定されている範囲

で小さければ小さいほど、貴金属の表面積が増すので好ましい。具体的には、200nm以下の粒径が好ましく、100nm以下の粒径がより好ましい。200nmを超えて粒径が大きくなりすぎると、主触媒である貴金属の表面積が減少して、十分な酸素還元活性が得られなくなる。また、希土類酸化物の微粒子は、担5 体に固定されている範囲で小さければ小さいほど、活性点が増すので好ましい。具体的には、500nm以下の粒径が好ましい。500nmを超えて粒径が大きくなりすぎると、活性点となる界面が形成されにくく、十分な酸素還元活性が得られなくなる。

本発明における貴金属としては、金(Au)、銀(Ag)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)などが挙げられる。好ましくは、銀、白金、パラジウムである。本発明の電極触媒は、触媒の表面積を大きくする目的で、通常は表面積の大きな導電性担体に担持させる。

導電性担体としては、貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物15 の微粒子とを含む混合物を担持できるものであれば、どのようなものでもよいが、食塩電解用ガス拡散電極に使用するためには、耐アルカリ性と耐酸化性が必要である。ニッケル(Ni)などの金属粉末、炭素粉末などを用いることができる。通常、微粒子状の炭素微粒子が用いられる。例えば、活性炭、BET比表面積が30~2000m²/gのカーボンブラックを挙げることができ、ファーネスブ20 ラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、及びサーマルブラックなどと称されるものを使用することができる。炭素微粒子の粒径は0.01μm~1μmが好ましい。

本発明における希土類酸化物としては、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)などの酸化物が挙げられる。好ましくは酸化セリウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウムである。

本発明におけるアルカリ土類金属としては、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) などが挙げられる。

- 本発明の電極触媒に含まれる貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類
5 酸化物の微粒子との組成比は、貴金属の微粒子の存在量をA、少なくとも1種類
以上の希土類酸化物の微粒子の存在量をBとすると、Aに対するBのモル比 (B/A) が0.01~4.0であることが好ましいが、より好ましくは0.3~3.0である。モル比が0.01よりも小さいと希土類酸化物の微粒子の量が少なすぎて、活性点となる界面の形成が不十分となる。逆にモル比が4.0を超えると、
10 希土類酸化物の量が多くなりすぎ、貴金属の微粒子を希土類酸化物が覆ってしまう構造となり、やはり界面が減少してしまう。いずれの場合も、酸素還元活性を向上することができない。

- 本発明の電極触媒に好ましくは含まれる、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子において、希土類酸化物とアルカリ土類金属のモル比が1:0.
15 005~1:0.3であることが好ましい。0.005よりアルカリ土類金属のモル比が少ないと、酸素イオン伝導性、電気伝導性が向上しないため、好ましくない。また、0.3を超えてアルカリ土類金属のモル比が多いと、アルカリ土類金属が固溶できなくなるため、好ましくない。

- 貴金属の微粒子及び希土類酸化物の微粒子、並びにアルカリ土類金属をまとめ
20 て本明細書では、電極触媒物質という。

- 炭素微粒子に対する電極触媒物質の重量は10~90重量%が好ましい。電極触媒物質が少なすぎると、電極触媒物質の総反応表面積が小さくなるため、十分な酸素還元活性が得られない。一方、電極触媒物質が多すぎると、電極触媒物質が凝集しやすくなり、電極触媒物質の総反応表面積が小さくなるため、十分な酸
25 素還元活性が得られない。

本発明は、電極触媒、特に、ガス拡散電極に好適な電極触媒、及び、その電極触媒の製造方法に関するものである。中でも、本発明は食塩電解用の酸素陰極、金属-空気電池などに適用される、酸素還元ガス拡散電極に好適な電極触媒に関するものである。

以下、本発明の電極触媒の調製方法について説明する。

(1) 貴金属の担持方法

導電性担体に貴金属を担持させるには、様々な方法を用いることができるが、通常、以下の方法が用いられる。

- 5 導電性担体として通常、炭素微粒子粉末を用いるため、以下、一例として導電性担体が炭素微粒子粉末である場合について説明する。

まず、分散工程として、貴金属の塩を溶媒に溶解させた溶液中に炭素微粒子粉末を分散させる。貴金属の塩は、貴金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等、溶媒に溶解するものであればいずれも用いられる。

- 10 溶媒としては、通常、水を用いる。必要に応じて少量のアルコール類、有機溶媒、酸、アルカリなどを使用することもできる。貴金属の塩が溶解する溶媒であれば、いずれも用いることができる。

- 貴金属塩の溶液中に炭素微粒子粉末を分散させるためには、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることができる。攪拌子を用いて攪拌する方法が、その簡便さ故、一般的に使用される。

- 次に還元工程として、還元剤を用いて貴金属イオンを還元し、炭素微粒子粉末に貴金属を担持させる。還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン等を使用することができる。還元処理後に、濾過、洗浄、乾燥を行い、貴金属担持カーボン粉末が得られる。

また、別の方法として次の様な担持方法も用いることができる。

- まず分散工程として、貴金属の塩を溶解させた溶液中に炭素微粒子粉末を分散させる。貴金属の塩は、貴金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等、溶媒に溶解するものであればいずれも用いられる。熱分解時に塩素や硫黄などが残りにくいため、硝酸塩が好ましい。

溶媒としては、通常、水を用いる。必要に応じて少量のアルコール類、有機溶媒、酸、アルカリなどを使用することもできる。貴金属の塩が溶解する溶媒であれば、いずれも用いることができる。

貴金属塩の溶液中に炭素微粒子粉末を分散させるためには、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることができる。攪拌子を用いて攪拌する方法が、その簡便さ故、一般的に使用される。

次に、乾燥工程として、この懸濁液を蒸発乾固する。乾燥方法は、溶媒を除去することができればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機、エバポレーターを用いる方法などが挙げられる。

- 10 次いで、焼成工程として、上記乾燥工程で得られた硝酸塩と炭素微粒子の分散体である触媒前駆体を熱分解反応させることにより、貴金属微粒子が高分散した貴金属担持カーボン粉末を得る。導電性担体の炭素微粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましい。しかし、炭素微粒子が酸化を受けないような低温で貴金属微粒子を形成することができれば、空气中や酸素を含んだ雰囲気にあっても加熱焼成は可能である。加熱焼成温度は、熱分解により貴金属が形成される温度であって、できるだけ低い温度であることが望ましい。加熱焼成温度は好ましくは200～700℃である。あまり高い温度で焼成を行うと貴金属微粒子が凝集し、貴金属の粒径が大きくなってしまふ。また、低い温度で焼成を行うと、貴金属の塩が完全に熱分解されず、貴金属微粒子が得られない。焼成熱分解時間は1～10時間が好ましい。

(2) アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の担持方法

次に、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を担持させる方法について説明する。なお、以下一例として、貴金属を担持させた導電性担体が銀担持カーボン粉末である場合について説明する。

- 25 まず分散工程として、希土類の塩とアルカリ土類金属の塩とを溶解させた溶液中にカーボン粉末を分散させる。希土類の塩は硝酸塩が好ましい。硝酸塩は焼成工程における不活性ガス雰囲気での焼成により希土類酸化物となるからである。塩化物、硫酸塩などは焼成後に塩素や硫黄が残るため、アルカリ土類金属の塩も硝酸塩であることが好ましい。

この溶液中に銀担持カーボン粉末を分散させるために、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることができる。攪拌子を用いて攪拌する方法が、その簡便さ故、一般的に使用される。

- 5 この溶液を引き続き、乾燥工程で乾燥させてもよいが、水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリを添加することにより、水酸化物を形成させてから、蒸発乾固することもできる。

- 乾燥工程として、この懸濁液を蒸発乾固する。乾燥方法は、溶媒を除去できればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で1
10 2時間以上保持する方法、真空乾燥機、エバポレーターを用いる方法などが挙げられる。

- 焼成工程として、上記乾燥工程で得られた電極物質を熱分解反応させることにより、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物をカーボン上に担持させる。導電性担体の炭素微粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましい。しかし、炭素粒子が酸化を受けないような
15 低温で、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を形成することができれば、空気中や酸素を含んだ雰囲気にあっても加熱焼成は可能である。また、加熱焼成温度は、熱分解によりアルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物が形成される温度であって、できるだけ低い温度であることが望ましい。加熱焼成温
20 度は好ましくは200～1000℃である。また、保持時間は1～10時間が好ましい。あまり高い温度で焼成を行うと2価金属を固溶した希土類酸化物の微粒子が凝集し、粒径が大きくなってしまう。また、低い温度で焼成を行うと、希土類の硝酸塩が完全に熱分解されずに残ったり、アルカリ土類金属が希土類酸化物に固溶されなくなるため、好ましくない。

- 25 加熱処理後に、必要に応じて、作製した粉末を粉砕する。粉砕した粉末は、その後、ガス拡散電極の作製に用いたり、更に金属や金属酸化物を担持させることができる。粉砕は、乳鉢、各種ミルなどを用いた様々な方法で行うことができる。

本発明の電極触媒を作製するには、炭素微粒子粉末に（１）銀の微粒子を担持させ、（２）アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を担持させるが、

- (1) の工程と (2) の工程の順番はどのような順番でもよく、最初に銀の微粒子を炭素微粒子上に形成させた後に、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を担持させてもよいし、あるいはまた、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を炭素微粒子上に形成させた後に、銀の微粒子を担持させてもよい。更に、銀の塩と希土類の塩とアルカリ土類金属の塩の混合溶液を使用し、銀の微粒子とアルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を同時に炭素微粒子上に担持させても構わない。また、複数種類の希土類酸化物と銀を担持させても構わない。上記の方法以外に、銀や希土類酸化物のコロイド溶液や、溶媒に粉体を分散させた懸濁液を用いて、炭素微粒子に担持させることもできる。
- 10 また、アルカリ溶液中に、貴金属、希土類金属及びアルカリ土類金属の金属塩の混合溶液を加えて、金属水酸化物のゲル又は微細粒子を生成させた後、炭素微粒子を加えて十分に攪拌し、水洗、乾燥、焼成によって本発明の電極触媒を作製することもできる。

(3) 貴金属及びアルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の担持方法

- 15 次に、金属水酸化物を利用した電極触媒の作製方法について説明する。

貴金属、希土類金属、及びアルカリ土類金属の塩は、目的とする電極触媒の種類及び組成に応じて選択することができる。硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などが挙げられるが、硝酸塩が好ましい。硝酸塩は焼成工程における不活性ガス雰囲気での焼成により希土類酸化物となりやすいためである。塩化物、硫酸塩などは焼成後に塩素や硫黄が残るため、アルカリ土類金属の塩も硝酸塩であることが好ましい。特に、貴金属として銀を用いる場合には、塩素イオンが僅かでも溶液中に存在すると、速やかに塩化銀の沈殿が生じ、銀と希土類酸化物との分散性が低下するとともに、組成の変化も生じて不均一な触媒になるため、塩化物の使用は好ましくない。

- 25 溶媒としては、通常、水を用いる。必要に応じてアルコール類、有機溶媒などを使用することもできる。金属塩が溶解する溶媒であれば、いずれも用いることができる。

本方法では金属水酸化物を調製するのでアルカリが使用されるが、そのアルカリは、硝酸塩をはじめとする金属塩から水酸化物のゲルや微細粒子などの形態で

懸濁液を生成することができるアンモニア水、テトラアルキルアンモニウムなどの、金属成分を含有しないものであることが好ましい。苛性ソーダや水酸化カリウムなどを用いると、希土類酸化物中にナトリウムやカリウムが固溶してしまう恐れがあるので、好ましくない。

- 5 金属水酸化物の調製工程では、目的とする電極触媒の組成に相当する金属塩の混合溶液を、アルカリ液中加入して、金属水酸化物のゲル又は微細粒子を生成させる。

アルカリ液のpHは、金属塩の混合溶液を加え終わるまで管理することが好ましく、その範囲はpH=13以上であることが好ましい。金属塩の混合溶液は好ましくは硝酸性であるため、液を加えるごとに中和反応によってpHが徐々に低下する。その結果、金属水酸化物の生成条件が変化し、金属酸化物のゲル又は微細粒子の大きさが変化する。従って、アルカリは金属塩に対して大過剰であることが好ましく、液中の総モル数で、アルカリ：金属塩=20：1以上であることが好ましい。

- 15 金属塩の混合溶液を加える場合には、少量ずつ滴下するようにし、アルカリ液は攪拌しながら添加することが好ましい。滴下にはビュレットなどを用いる方法が簡便であるため好ましく使用される。また攪拌には、一般的に攪拌子を用いて攪拌する方法が簡便であるため好ましく使用される。

分散工程として、生成した金属水酸化物のゲル又は微細粒子の懸濁液に、炭素微粒子粉末を加え、分散させる。金属水酸化物が凝集して沈殿等を起こす場合には、濾過、水洗によりアルカリ分を除去した後、アルコール中に再度分散させて、均一な懸濁液にし、その後で炭素微粒子粉末を加えて、分散するのが有利である。アルコールは、金属水酸化物が均一に分散できるものであれば何でもよく、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどを用いることができる。

25 分散には、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることが可能であるが、より分散性を向上させるために超音波ホモジナイザーを用いて攪拌する方法が使用される。

乾燥工程では、炭素微粒子を分散させた懸濁液を濾過した後、アルカリ分を除去し、蒸発乾固する。濾過は、懸濁液から金属水酸化物と炭素微粒子からなる触媒前駆体を取り出すことができれば、どのような方法でもよいが、濾紙や濾布などを用いた吸引濾過による方法が簡便であるため好ましく使用される。乾燥は、

5 溶媒を除去することができればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機、エバポレーターを用いる方法などが挙げられる。

焼成工程では、上記乾燥工程で得られた触媒前駆体を熱分解反応させることにより、貴金属微粒子とアルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物微粒子として

10 炭素微粒子に担持させる。導電性担体の炭素微粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましい。しかし、炭素粒子が酸化を受けないような低温で、アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の微粒子を形成することができれば、空気中や酸素を含んだ雰囲気にあっても加熱焼成は可能である。また、加熱焼成温度は、熱分解により貴金属及びアルカリ

15 土類金属を固溶した希土類酸化物が形成される温度であって、できるだけ低い温度であることが望ましい。加熱焼成温度は好ましくは200～1000℃である。また、保持時間は1～10時間が好ましい。あまり高い温度で焼成を行うとアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子が凝集し、粒径が大きくなってしまう。また、低い温度で焼成を行うと、希土類の硝酸塩が完全に熱分解されずに

20 残ったり、アルカリ土類金属が希土類酸化物に固溶されなくなるため、好ましくない。

加熱処理後に、必要に応じて作製した粉末を粉砕する。粉砕した粉末は、その後、ガス拡散電極の作製に用いたり、更に金属や金属酸化物を担持させることができる。粉砕は、乳鉢、各種ミルなどを用いた様々な方法で行うことができる。

25 以上の工程を通して得られた電極触媒は、粉末X線回折法によりその結晶構造を決定することができる。

以上の方法で得られた電極触媒をチャンネルフロー電極法により評価した。チャンネルフロー電極法による測定には、図1に示す測定セルを用いた。図1の測定セルは、酸素飽和した電解液を電解液導入口3から導入し、厚み0.05mm

の電解液流路 4 を通し、電解液排出口 5 から排出させる構造になっている。このとき、作用極 1 と接する電解液の流れが層流になっていればよい。アクリル樹脂の板の一部に $2 \times 5 \text{ mm}$ 、深さ 2 mm の空隙があり、このキャビティに電極触媒を充填して作用極 1 とする。電氣的接続をするために作用極 1 に、作用極配線 5 2 がある。また、参照極との液絡部分 6 を設置してある。電解液の流速を変化させることで、電解液中の溶存酸素の拡散速度を制御することができる。ある一定の流速で電解液を流し、作用極 1 で酸素還元反応を行わせ、そのときの電流-電圧特性 ($I-V$ 特性) を測定し、酸素還元活性を評価した。

以下に、前記の酸素還元用電極触媒を用いたガス拡散電極について説明する。

10 ガス拡散電極は、図 4 に示すように、ガス拡散層 7 と反応層 8 の積層構造体であり、内部には電氣的接続をとるための集電体 9 が埋め込まれている。酸素の供給はガス拡散層側から行われ、反応層は電解液と接している。酸素はガス拡散層内部を透過拡散した後、反応層に固定化された酸素還元触媒上で還元反応を受ける。

15 ガス拡散層 7 は、酸素ガスがその内部を速やかに透過し、反応層全体に均一に拡散することが必要であり、かつ、反応層側からの電解液の浸透を抑制する役割も要求される。これらの 2 つの機能が満たされるものであれば、どのようなものでもよいが、ここでは、炭素微粒子を撥水性の大きなポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂の懸濁液と混合し分散させ、濾過、乾燥して得られた粉末
20 を用いることができる。ガス拡散層中の炭素微粒子としては、撥水性が高く、粒子径の大きい炭素微粒子を用いることが好ましい。

反応層 8 は、酸素還元用触媒が高分散されて固定され、酸素ガス、酸素還元用触媒及び電解液からなる三相界面の面積を十分大きく形成させることが必要である。反応層に用いる粉末としては、本発明の酸素還元用電極触媒とポリテトラフル
25 ルオロエチレンなどのフッ素樹脂の懸濁液とを混合して、アルコールなどの分散溶媒を用いて分散させた後に、濾過、乾燥して得られた微粉化した粉末を用いることができる。

集電体 9 としては、電氣的接続をとるために十分な電気伝導度を有し、かつ、酸素還元反応が起こる電位において溶解及び腐食などが起きない材料であれば

のようなものでもよいが、ニッケルや銀などの金網、発泡体などを用いることができる。

ガス拡散電極は、所定の形状の金型内に集電体用のニッケル金網などを設け、集電体上にガス拡散層用の粉末粒子、その上に反応層用の粉末粒子を順に充填して冷間プレスを行い、最終的にホットプレスによってフッ素樹脂を熔融させて一体化することによって、製造することができる。

以下に、本発明のガス拡散電極の製造方法について詳細に説明する。

反応層用の粉末は、本発明の酸素還元用電極触媒とポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂との懸濁液をよく分散混合させ、濾過、乾燥し、必要に応じて粉砕して得られる。

分散に用いる溶媒は、通常、水が用いられるが、必要に応じてアルコール類、有機溶媒などを使用することもできる。分散性を向上させるために、必要に応じて各種の界面活性剤を添加することもできる。しかし、作製した反応層用の粉末に界面活性剤が残留することは好ましくないので、アルコール洗浄又は焼成処理などによって除去することが必要である。

フッ素樹脂としては、酸素還元用触媒を強固に結着するとともに、高い撥水性を付与できるものであれば、どのようなものでもよいが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロペン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などを用いることができる。通常、これらの微粒子を界面活性剤を用いて水中に懸濁させた液が用いられるが、必要に応じてフッ素樹脂の微粉末を使用してもよい。

分散には、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波分散ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることが可能である。固体微粒子同士の分散性を向上させるために、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌する方法が好ましい。

分散液の濾過については、分散液をそのまま吸引濾過などの方法で濾過することも可能だが、エタノールなどのアルコール類を添加して、酸素還元用触媒とフッ素樹脂の微粒子をある程度凝集させてから、濾過する方法が好ましい。これは、

フッ素樹脂微粒子を懸濁させていた界面活性剤がアルコール類の添加によって遊離して、フッ素樹脂微粒子と酸素還元用触媒が高分散状態で凝集することができるためである。

- 乾燥は、分散に用いた溶媒を除去できればどのような方法でもよい。乾燥機や
- 5 オープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機を用いる方法などが挙げられる。

乾燥させた反応層用の粉末の粉碎には、必要な粒度に応じて乳鉢、各種ミルなど様々な方法を用いることができる。

- 反応層用の粉末における、酸素還元用触媒とフッ素樹脂との構成比率は、ガス
- 10 拡散電極の性能に大きな影響を与える。酸素還元用触媒中の炭素微粒子に対するフッ素樹脂の重量比は、酸素還元用触媒中の炭素微粒子の重量をC、フッ素樹脂の重量をFとすると、 F/C で表され、この値は0.1～1が好ましく、より好ましくは0.2～0.7である。 F/C の値が0.1よりも小さいとフッ素樹脂の量が少なすぎて、反応層の結着性が悪くなり、ガス拡散電極の強度が不足する。
- 15 一方、 F/C の値が1よりも大きいとフッ素樹脂が多くなり、酸素還元用触媒の表面がフッ素樹脂に覆われて、三相界面の面積が減少するとともに、ガス拡散電極の電気抵抗が増大するため、ガス拡散電極の性能が低下する。

ガス拡散層用粉末は、酸素還元用触媒の代わりに、炭素微粒子そのものを用いること以外、反応層用粉末とほぼ同様の方法で製造することができる。

- 20 ガス拡散電極の成型工程では、前記の方法で作製した反応層用粉末、ガス拡散層用粉末、集電体を金型に充填し、ホットプレスにより、ガス拡散電極を製造する。

- 集電体は、ガス拡散電極の面内方向の均一な電氣的接続をとるために十分な電気伝導度を有し、かつ、酸素還元反応が起こる電位において溶解及び腐食などが
- 25 起きない材料であればどのようなものでもよい。ニッケルや銀などの金網、発泡体などを用いることができる。

ホットプレスの条件は、反応層用及びガス拡散層用の粉末に分散させたフッ素樹脂が溶融し、ガス拡散電極に成型可能な温度及びプレス圧力であれば、どのような条件でもよい。ホットプレスの温度は370～400℃が好ましい。フッ素

樹脂の融点はおよそ 380°C なので、ホットプレスの温度がそれよりも低過ぎると、フッ素樹脂が溶融せず、結着が不十分になって、ガス拡散電極の強度が低下する。ホットプレスの温度が逆に高すぎると、溶融流動したフッ素樹脂で酸素還元用触媒が覆われ、三相界面の面積が減少するため、電極の性能が低下する。プレス圧力は $30\sim 200\text{ kg f/cm}^2$ が好ましい。プレス圧力が 30 kg f/cm^2 よりも低いと、結着が不十分になって、ガス拡散電極の強度が低下するとともに、空隙の増大により、電極内部に電解液が浸透してしまう恐れがある。プレス圧力が逆に 200 kg f/cm^2 よりも高いと、ガス拡散電極内部の空隙が減少して、酸素還元用触媒への酸素ガスの供給が不十分になり、電極の性能が低下する。

また、大型のガス拡散電極を製造する場合には、必要に応じて反応層用の粉末及びガス供給層用の粉末を、溶媒に分散させてスラリーを作製し、そのスラリーを塗工機などで製膜することも可能である。製膜した反応層、ガス拡散層及び集電体を重ね合わせた後、ホットプレスによって一体成型し、大型のガス拡散電極を製造することができる。

以上の方法で得られたガス拡散電極を、電気化学特性評価用のセルに装着し、ガス拡散層側から酸素又は空気を供給して酸素還元反応を行わせ、各電流密度における電極電位を測定することによって、電極性能を評価することができる。

本発明を実施例などに基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

実施例 1

銀担持カーボンの調製

50重量%の銀担持カーボンを以下のように作製した。

ミル（J a n k e & K u n k e l 社製：A10）を用いて粉碎したカーボンブラック（三菱化学社製：ケッチェンブラック EC-600JD）2gと硝酸銀（和光純薬社製）3.15gを200mlの水溶液中に分散させた。更に、攪拌子を用いて、15分攪拌後、 100°C のオーブン中で水分を蒸発させ、乾燥し、粉末を得た。更に、不活性ガス焼成炉（山田電機（株）製：VMF165型）を使用し、この粉末を窒素気流中で 250°C 、1時間焼成し、硝酸銀を熱分解した

後、ミルを用いて粉碎し、50重量%の銀担持カーボンを得た。

アルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物の担持

- 次に、モル比で銀とセリウムとストロンチウムが1 : 1 : 0.05になるように、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製) 0.217 g
5 と、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、和光純薬社製) 0.0055 gを
水に溶解させて水溶液とし、銀担持カーボン粉末0.108 gを加えた後、超音
波分散を5分間行った。その後、100℃のオーブン中で水分を蒸発させ、乾燥
し、試料粉末を得た。不活性ガス焼成炉を使用し、この粉末を、窒素気流中で4
00℃、1時間焼成し、ミルを用いて粉碎し、電極触媒粉末を得た。
- 10 この電極触媒粉末の粉末X線回折を測定した。装置としてはRINT-250
0 (理学電機 (株) 製) を用い、線源としては銅K α 線 ($\lambda = 1.54184$
Å) を用いた。ピークを同定したところAgとCeO₂が検出された。CeO₂
の主回折線 (111) に対応する回折角 (2θ) は28.585°であった。
これを格子定数に換算すると5.409 Åであった。CeO₂単体の格子定数は
15 5.411 Åであり、CeO₂結晶内にストロンチウムが固溶し、格子定数が小
さくなった。

- この作製した電極触媒粉末に少量の流動パラフィン (キシダ化学 (株) 製) を
添加し、乳鉢で混合しペーストを作製した。このペーストを作用極部分に充填し、
チャンネルフロー電極法により評価した。白金線を対極、銀/塩化銀電極を参照
20 極とした。0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液中、純酸素で1時間バブリングし、
この水酸化ナトリウム水溶液を酸素飽和にした。更に、溶液の流速を83.2
cm/secに固定し、-0.6Vにおいて10分間保持した後、作用極を+0.
1Vから-0.6Vの電位まで10mV/secで掃引し、電位-電流曲線を測
定した。得られた評価結果を図2に示す。比較例1よりも高い酸素還元活性を示
25 した。

実施例2

モル比で銀とセリウムとマグネシウムが1 : 1 : 0.05になるように、硝酸
ストロンチウムの代わりに、硝酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、
和光純薬社製) を使用したこと以外は、実施例1と同様に作製、評価を行った。

作製した電極触媒粉末の粉末X線回折を測定した結果、AgとCeO₂が検出された。CeO₂の主回折線(111)に対応する回折角(2θ)は28.669°であった。これを格子定数に換算すると5.393 Åであった。CeO₂単体の格子定数は5.411 Åであり、マグネシウムが固溶し、格子定数が小さくなった。

チャンネルフロー電極法評価による電位-電流曲線の測定結果を図2に示す。高い酸素還元活性を示した。

実施例3

実施例1と同様にして50重量%の銀担持カーボンを作製した。次に、モル比で銀とセリウムが1:1になるように、この銀担持カーボン粉末0.108 gに、硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃・6H₂O、和光純薬社製)0.217 gを添加し、水に分散させ、超音波分散を5分間行い、更に、100℃のオーブン中で水分を蒸発させ、乾燥し、試料粉末を得た。不活性ガス焼成炉を使用し、この粉末を、窒素気流中で400℃、1時間焼成し、ミルを用いて粉砕し、電極触媒粉末を得た。

作製した電極触媒粉末の粉末X線回折を測定した結果、AgとCeO₂が検出された。CeO₂の主回折線(111)に対応する回折角(2θ)は28.464°であった。これを格子定数に換算すると5.411 Åであった。

チャンネルフロー電極法評価による電位-電流曲線の測定結果を図2に示す。実施例1及び2とくらべて、酸素還元電流はやや卑な電位から増加してはいるが、十分高い酸素還元電位を示した。

比較例1

実施例1で作製した銀担持カーボン粉末について、チャンネルフロー電極法評価を行った電位-電流曲線の測定結果を図2に示す。実施例1～3とくらべて、酸素還元電流は更に卑な電位から増加した。

実施例4

反応層用粉末の調製

実施例1と同様にして、銀とセリウムとストロンチウムが1:1:0.05のモル比で、銀微粒子とストロンチウムが固溶した酸化セリウム微粒子がカーボン

- 担体上に担持された電極触媒を作製した。得られた電極触媒の0.18gを、エタノール：水＝1：60（重量比）の15mlに加え、ポリテトラフルオロエチレンディスパージョン（ダイキン工業社製のPOLYFLON（登録商標）TFE D-1（固形分60重量%））を0.04g加え、1時間攪拌し、濾過し、
- 5 100℃において24時間乾燥した。次いで、超音波分散機（株式会社日本精機製作所製：US-600T）で10分間分散させた後、エタノールを30ml加えて、30分攪拌した。これを濾過したのち、100℃において24時間乾燥した。次いで、ミルで微粉化して、反応層用粉末を得た。

ガス拡散層用粉末の調製

- 10 カーボンブラック（電気化学工業製のデンカブラックAB-7（登録商標））：界面活性剤（ロームアンドハース社製のトライトンX-100）：水＝1：1：20（重量比）の混合物に、ポリテトラフルオロエチレンディスパージョン（ダイキン工業製のPOLYFLON（登録商標）TFE D-1（固形分60重量%））を、カーボンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝7：3
- 15 （重量比）となるように加えて、超音波分散機で10分間分散させた。その後、エタノールを加えて分散液中の粒子を凝集させた。続いて、吸引濾過を行い、得られた固形分を100℃で24時間乾燥した後に、ミルで粉碎して微粉化した。次いで、エタノール中でこの粉末を1時間攪拌し、界面活性剤の洗浄除去を行った。その後、更にミルを用いて微粉化することによってガス拡散層用粉末を得た。

20 ガス拡散電極の作製

内径20mmのホットプレス用金型の底部にアセトンで脱脂したアルミニウム箔を載置し、アルミニウム箔上に、線径0.1mm、100メッシュのニッケル網を置き、ガス拡散層用粉末を0.1g充填した後、反応層用粉末を0.05g充填して、冷間プレスを行った。

- 25 その後、金型を380℃に保ってホットプレス機（テスター産業株式会社製SA-303）に保持し、60kg/cm²で1分間のホットプレスを行って、ガス拡散電極を得た。

ガス拡散電極の電気化学特性の評価

得られたガス拡散電極を電気化学特性評価用のセルに取り付け、80℃の33

重量%水酸化ナトリウム水溶液中で、ガス拡散層側から純酸素を $30\text{ ml} / \text{min}$ で供給して、酸素還元反応の電気化学特性を評価した。

電気化学評価用のセルは、内部に酸素供給用及び排出用の流路が形成されており、Oリングを介してガス拡散電極を取り付けることにより、セル内部の気密を保つ構造になっている。これを電解槽に取り付け、反応層側のみが 80°C の 33 重量%水酸化ナトリウム水溶液に露出した状態で、ガス拡散層側から酸素を供給して、電気化学特性の評価を実施した。ガス拡散電極の有効表面積は、 3.14 cm^2 である。カレントパルスジェネレータは、北斗電工社製のHC-113を用い、対極には、白金金網を、参照電極には、水銀/酸化水銀電極を用いた。

10 電気化学特性評価を行った結果を図3に示す。横軸に電流密度、縦軸に水銀/酸化水銀電極に対する電位を示す。図3に示すとおり、後述の比較例2よりも優れた電極特性を示した。

実施例5

銀微粒子とアルカリ土類金属を固溶させた希土類酸化物微粒子とを担持したカー

15 ボンの調製

モル比で銀とセリウムとストロンチウムが $1 : 1 : 0.1$ になるように、硝酸銀 (AgNO_3 、和光純薬社製) 0.0944 g と、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製) 0.217 g と、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、和光純薬社製) 0.0118 g とを、水 80 g に加え、攪拌して金属塩の混合溶液を作製した。

次に、 15% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、和光純薬社製) 13.3 g を、水 150 g に加え、攪拌して、 $\text{pH}=14$ のアルカリ液を作製した。

アルカリ液をマグネチックスターラを用いてよく攪拌しながら、ビュレットを用いて前記の金属塩の混合溶液を $5\text{ ml} / \text{min}$ で滴下して加えた。生成した橙色の金属水酸化物微粒子を含む懸濁液を吸引濾過後、水洗してアルカリ分を除去した。その後、濾物を 200 ml の2-プロパノール中に移し、超音波分散機で 30 分間再分散させて、均一な懸濁液を得た。

ミルを用いて粉碎したカーボンブラック (三菱化学社製: ケッチェンブラック

EC-600JD) 0.06 g と 2-プロパノール (和光純薬社製) 30 g を超音波分散機で 10 分間分散したものを懸濁液に加え、更に超音波分散機で 15 分間分散させた。

- 得られた前記分散液を吸引濾過した後、100℃のオープン中で乾燥し、試料
- 5 粉末を得た。不活性ガス焼成炉を使用し、この粉末を、窒素気流中で 400℃、1 時間焼成し、ミルを用いて粉碎し、電極触媒粉末を得た。この電極触媒粉末の粉末 X 線回折を測定した結果、実施例 1 と同様に Ag とストロンチウムが固溶した CeO_2 が確認できた。

- 上記のようにして得た電極触媒粉末を用いる以外は、実施例 4 と全く同様の方法で、反応層用粉末を作製し、ガス拡散層用粉末と組み合わせて、ガス拡散電極
- 10 を作製した。このガス拡散電極の電気化学特性評価を行った結果を図 3 に示す。比較例 2 よりも優れた性能が認められ、実施例 4 よりも更に優れた電極性能が得られた。

実施例 6

- 15 実施例 3 と同様に、銀とセリウムが 1 : 1 のモル比で、銀微粒子と酸化セリウム微粒子がカーボン担体上に担持された電極触媒を作製した。この電極触媒を使用したこと以外、実施例 4 と同様にガス拡散電極を作製、評価した。得られた評価結果を図 3 に示す。

比較例 2

- 20 実施例 1 で作製した 50 重量%の銀担持カーボンを電極触媒として使用したこと以外、実施例 4 と同様にガス拡散電極を作製、評価した。得られた評価結果を図 3 に示す。

産業上の利用可能性

- 本発明による電極触媒は、銀微粒子と希土類酸化物微粒子の複合触媒において、
- 25 好ましくは希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素還元用電極触媒として高い酸素還元活性を示す。本発明の電極触媒をガス拡散電極に使用すれば、イオン交換膜を用いた食塩水などのアルカリ金属ハロゲン化物水溶液の電解における酸素還元過電圧を、従来よりも低減することができる。その結果、電解に使用する電力を削減でき、塩素、苛性ソーダなどの製品を低コストで生産

することが可能になった。

請求の範囲

1. 導電性担体と、
該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と、少なくとも1種類以上の希土
5 類酸化物の微粒子とを含む混合物と、
とを含んでなる電極触媒であって、
該希土類酸化物の微粒子がアルカリ土類金属を固溶させている上記電極触媒。
2. 前記導電性担体が炭素微粒子である請求項1記載の電極触媒。
3. 前記貴金属が銀、白金又はパラジウムである請求項1又は2記載の電極触
10 媒。
4. 前記貴金属が銀である請求項1又は2記載の電極触媒。
5. 前記貴金属と前記希土類酸化物のモル比が1 : 0.01 ~ 1 : 4.0であ
る請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の電極触媒。
6. 前記希土類酸化物が酸化セリウムである請求項1 ~ 5のいずれか一項に記
15 載の電極触媒。
7. 前記アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム及びストロンチウムか
らなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1 ~ 6のいずれか一項に記載
の電極触媒。
8. 前記酸化セリウムと前記アルカリ土類金属のモル比が1 : 0.005 ~
20 1 : 0.3である請求項6記載の電極触媒。
9. 請求項1 ~ 8のいずれか一項に記載の、食塩電解用ガス拡散電極に用いる
ための電極触媒。
10. 請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載の電極触媒を使用することを特徴とす
る食塩電解用ガス拡散電極。
- 25 11. 導電性担体と、該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と少なくとも
1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物と、を含んでなる電極触媒。
12. 請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載の電極触媒を含む反応層、導電性担体
を含むガス拡散層、及び集電体を積層することを含んでなる食塩電解用ガス拡散
電極の製造方法。

13. 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の電極触媒の食塩電解用ガス拡散電極への使用。
14. 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の電極触媒を食塩電解用ガス拡散電極の反応層の触媒成分として使用することを特徴とする、該電極触媒の使用方法。
- 5 15. 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の電極触媒を用いたガス拡散電極型食塩電解方法。

補正書の請求の範囲

[2004年5月14日(14.05.2004)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲11-15は補正された；新しい請求の範囲16が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. 導電性担体と、
該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と、少なくとも1種類以上の希土
5 類酸化物の微粒子とを含む混合物と、
とを含んでなる電極触媒であって、
該希土類酸化物の微粒子がアルカリ土類金属を固溶させている上記電極触媒。
2. 前記導電性担体が炭素微粒子である請求項1記載の電極触媒。
3. 前記貴金属が銀、白金又はパラジウムである請求項1又は2記載の電極触
10 媒。
4. 前記貴金属が銀である請求項1又は2記載の電極触媒。
5. 前記貴金属と前記希土類酸化物のモル比が1：0.01～1：4.0である
請求項1～4のいずれか一項に記載の電極触媒。
6. 前記希土類酸化物が酸化セリウムである請求項1～5のいずれか一項に記
15 載の電極触媒。
7. 前記アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム及びストロンチウムか
らなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか一項に記載
の電極触媒。
8. 前記酸化セリウムと前記アルカリ土類金属のモル比が1：0.005～
20 1：0.3である請求項6記載の電極触媒。
9. 請求項1～8のいずれか一項に記載の、食塩電解用ガス拡散電極に用いる
ための電極触媒。
10. 請求項1～9のいずれか一項に記載の電極触媒を使用することを特徴とす
る食塩電解用ガス拡散電極。
- 25 11. (補正後) 導電性担体と、該導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と
少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子とを含む混合物と、を含んでなる、
食塩電解用ガス拡散電極に用いるための電極触媒。
12. (補正後) 請求項11に記載の電極触媒を使用することを特徴とする食塩
電解用ガス拡散電極。

13. (補正後) 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極触媒を含む反応層、導電性担体を含むガス拡散層、及び集電体を積層することを含んでなる食塩電解用ガス拡散電極の製造方法。

14. (補正後) 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極触媒の食塩電解用ガス
5 拡散電極への使用。

15. (補正後) 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極触媒を食塩電解用ガス拡散電極の反応層の触媒成分として使用することを特徴とする、該電極触媒の使用
10 方法。

16. (追加) 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の電極触媒を用いたガス拡散
10 電極型食塩電解方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第11項は、対象とする電極触媒を「食塩電解用ガス拡散電極に用いるための電極触媒」として、その用途を明確にした。

請求の範囲第12項は、請求の範囲第11項に記載の電極触媒を使用した食塩電解用ガス拡散電極として設けた請求項である。

請求の範囲第13～16項は、補正前の請求の範囲第12～15項の番号を繰り下げたものである。

本発明は、酸素還元用電極触媒及びそれを使用したガス拡散電極に関するものである。これは、酸素ガスを原料として陰極に供給して酸素還元反応により水酸化物イオン(OH⁻)を製造する、酸素還元陰極を用いた食塩電解プロセスに用いられる。

一方、引用文献US6,312,571B1(Permelec Electrode Ltd.)、及びEP298055A1(Permelec Electrode Ltd.)の電極触媒及び活性陰極は、触媒成分としては、貴金属と一種類以上の希土類酸化物とからなるものであるが、いずれも水を原料として陰極に供給して水素発生反応により水酸化物イオン(OH⁻)と水素の両方を同時に製造する、水素発生用陰極を用いた食塩電解プロセスに用いられる。

このように、本発明と引用文献の発明とは、電極の用途が全く異なるだけでなく、以下の表にまとめたように、電極反応、即ち陰極反応の反応式、使用される電位、及び導電性担体についても大きく異なっている。

今回の請求の範囲の補正では、本発明の用途を記載し、明確化するために、上記の補正を行うこととした。

	本発明	US6312571B1	EP298055A1
用途	酸素還元陰極(ガス拡散電極)	水素発生陰極	
陰極反応	酸素還元反応 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	水素発生反応 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	
使用電位 (V vs NHE)	+0.401V	-0.828V	
導電性担体	炭素微粒子	ニッケル金網	

1/2

FIG.1

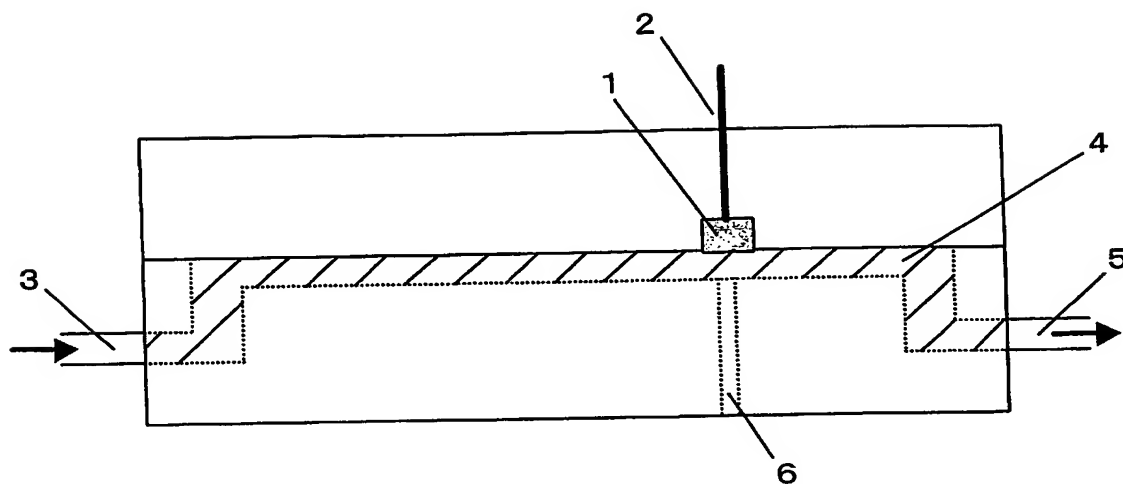
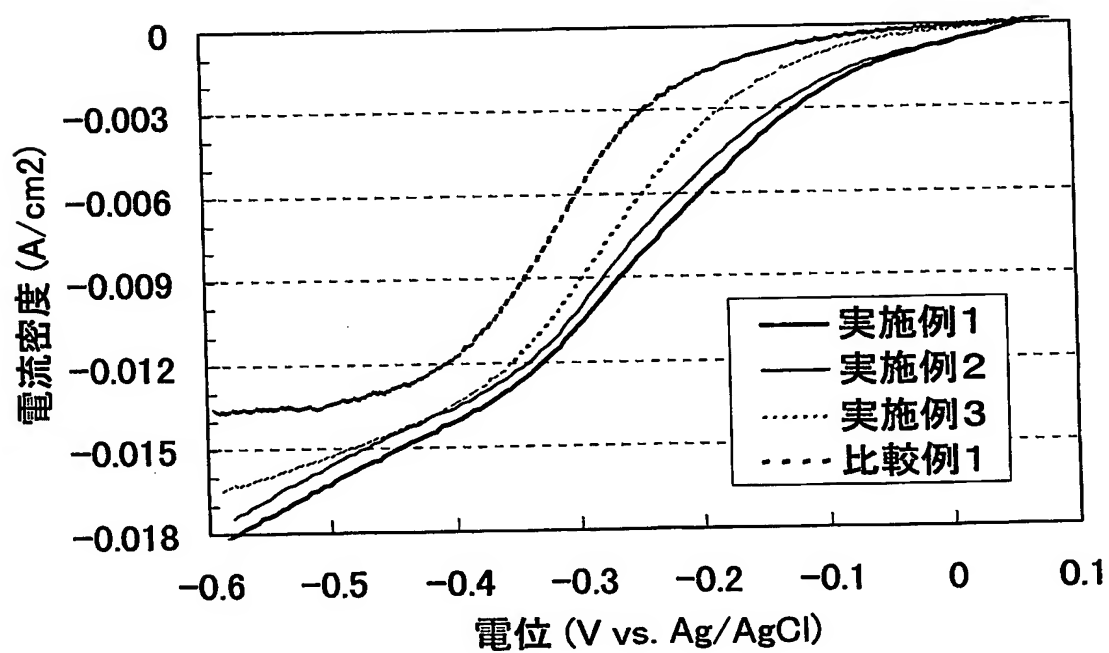


FIG.2



2/2

FIG.3

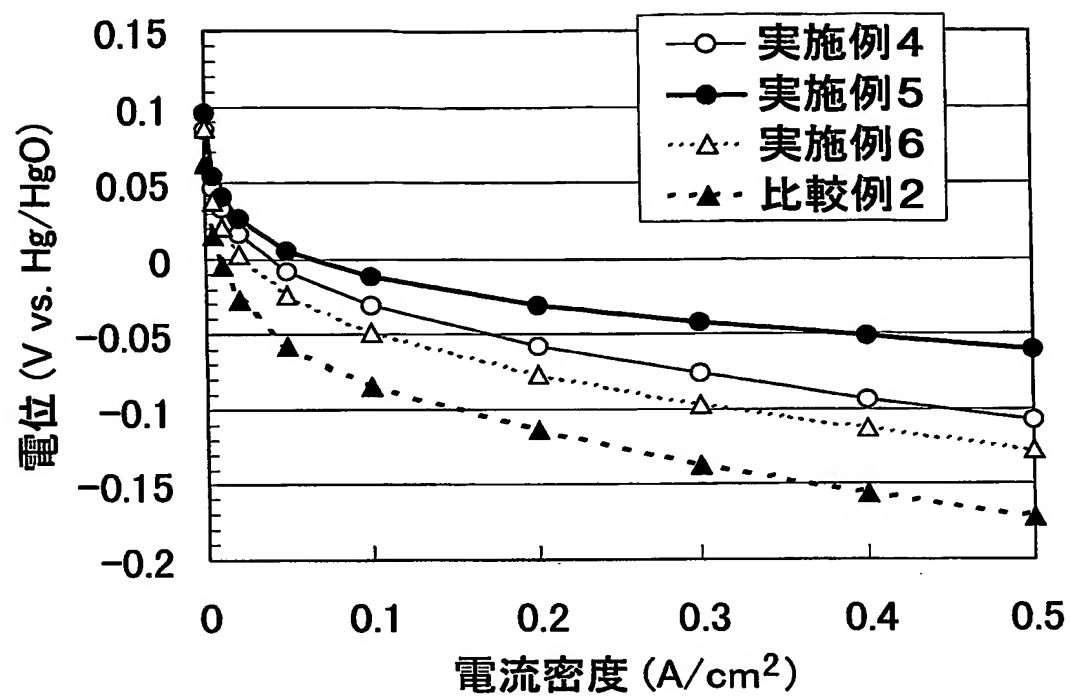
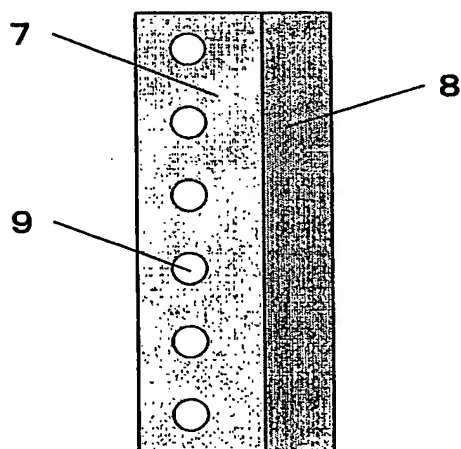


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25B11/08, B01J23/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25B11/08, B01J23/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 6312571 B1 (Permelec Electrode Ltd.), 06 November, 2001 (06.11.01), Full text & DE 10007448 A1 & AU 200017552 A & JP 2000-239882 A & CN 1265432 A	11 <u>1-10, 12-15</u>
X A	EP 298055 A1 (Permelec Electrode Ltd.), 04 January, 1989 (04.01.89), Full text & JP 01-008288 A & JP 01-021091 A & CN 1030617 A & US 4900419 A1	11 <u>1-10, 12-15</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 18 March, 2004 (18.03.04)	Date of mailing of the international search report 30 March, 2004 (30.03.04)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C25B11/08、B01J23/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C25B11/08、B01J23/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 6312571 B1(Permelec Electrode Ltd.)2001.11.06, 全文 & DE 1 0007448 A1 & AU 200017552 A & JP 2000-239882 A & CN 1265432 A	11 1-10, 12-15
X A	EP 298055 A1(Permelec Electrode Ltd.)1989.01.04, 全文 & JP 01 -008288 A & JP 01-021091 A & CN 1030617 A & US 4900419 A1	11 1-10, 12-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.03.2004

国際調査報告の発送日

30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一

印

4E

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3423